



## Mikrostrukturausbildung beim Randschichthärten von rostfreiem Stahl im Gas

Christiansen, Thomas; Somers, Marcel A. J.

*Published in:*  
E-structure

*Publication date:*  
2006

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Christiansen, T., & Somers, M. A. J. (2006). Mikrostrukturausbildung beim Randschichthärten von rostfreiem Stahl im Gas. *E-structure*, 9(1-17).

---

### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



# **Mikrostruktur- ausbildung beim Randschichthärten von rostfreiem Stahl im Gas bei niedrigen Temperaturen**

**Thomas Christiansen und  
Marcel A. J. Somers**

# **STR UCTURE**

**Struers  
Zeitschrift  
für  
Materialografie  
9/2006**



**Struers**



Schriftleitung:  
Knud Foldschack (verantwortlich)  
Bente Freiberg  
Michael Rückert

Structure wird an Leser im Feld der  
Materialografie weitergegeben.

**Struers A/S**  
Pederstrupvej 84  
DK-2750 Ballerup  
Denmark

Telefon +45 44 600 800  
Telefax +45 44 600 801  
e-mail: application@struers.dk  
Internet: www.struers.com

**Wir fordern unsere Leser** dazu auf, schriftliche Beiträge über die Präparation von metallografischen, mineralogischen und keramischen Proben und damit verwandte Gebiete einzusenden.

Geeignete Artikel werden kostenlos in Structure aufgenommen, einschliesslich dazugehöriger Abbildungen in Farbe oder Schwarz/Weiss.

Die Beiträge sollten in Form einer Papierkopie oder vorzugsweise auch elektronisch an die Schriftleitung von Structure geschickt werden. Wird ein Artikel in elektronischer Form zur Verfügung gestellt sollten Text und Illustrationen in separaten Dateien gespeichert werden.

Wir bevorzugen die folgenden Formate:  
Text: MS Word  
Bilder: TIF oder JPG in hoher Auflösung  
Zeichnungen: Corel Draw (CDR 10 oder früher) oder Adobe Illustrator (CS 11.0 oder früher)

# Mikrostrukturausbildung beim Randschichthärten von rostfreiem Stahl im Gas bei niedrigen Temperaturen

*Thomas Christiansen, tc@ipl.dtu.dk und  
Marcel A. J. Somers, somers@ipl.dtu.dk*

*Technische Universität Dänemark,  
Institut für Produktion und Management  
Kemitorvet b. 204  
DK-2800 Kgs. Lyngby  
Dänemark*

## 1. Einleitung

Wenn bei der Anwendung eines Materials die Korrosionsbeständigkeit eine Rolle spielt, fällt die Wahl meist auf rostfreien Stahl. Der Grund für die Korrosionsbeständigkeit rostfreier Stähle liegt im Vorhandensein des Legierungselements Cr, das eine sehr stabile Passivschicht bildet, die den Stahl schützt. Leider wird rostfreier Stahl sehr stark von Verschleiß, beispielsweise Reibung, angegriffen, was eine umfassendere Anwendung des Materials verhindert und bei existierenden Installationen Probleme verursachen kann. Die Verbesserung der Oberflächeneigenschaften von Stählen in Bezug auf Verschleiss wird üblicherweise durch Oberflächenbehandlungen erreicht. Die bekannten Verfahren der thermochemischen Oberflächenbehandlung mit Gasen, z.B. Nitrieren, Carburieren und Nitrocarburieren, werden in der Regel mit kohlenstoff- und /oder stickstoffhaltigen Gasen bei Temperaturen von normalerweise mehr als 773 K durchgeführt. Eine Verbesserung der Verschleisseigenschaften (und der Härte) hängt von der Ausbildung einer Verbindungsschicht und einer darunterliegenden Diffusionsschicht in der Randzone der Probe ab. Bei rostfreiem Stahl treten dabei jedoch zwei Probleme auf: Erstens ist es schwierig, die Oberfläche durch thermochemische Gasbehandlung zu härten, weil die ursprüngliche Passivschicht für Stickstoff- und Kohlenstoffatome undurchlässig ist. Zweitens ist die (herkömmliche) thermochemische Gasbehandlung mit einer Verringerung der Verschleissbeständigkeit verbunden, weil Stickstoff und Kohlenstoff mit dem Chrom reagieren und Karbide/Nitride bilden und dadurch dem Mischkristall Chrom entziehen. Deshalb wurde die Oberflächenhärtung von rostfreiem Stahl durch thermochemische Behandlung als ungeeignetes Verfahren abgelehnt oder lediglich als Kompromiss zwischen Korrosionseigenschaften und tribologischen Eigenschaften akzeptiert, denn Oberflächenbehandlungen mindern die Korrosionsbeständigkeit unvermeidbar.

Mitte der achtziger Jahre wurde entdeckt, dass durch Plasmanitrieren oder Plasmacarburieren bei Temperaturen von weniger als etwa 723 K große Mengen Stickstoff und Kohlenstoff in rostfreiem Stahl gelöst werden können. Die auf rostfreiem Stahl durch Plasmabehandlung erzeugten Oberflächenstrukturen erwiesen sich als ausserordentlich verschleissfest, wobei die Korrosionsbeständigkeit unverändert blieb oder sogar verbessert wurde. Die auf Plasmaimplantation beruhenden Techniken lösen das Problem der Nichtdurchlässigkeit der Passivschicht dadurch,

dass die Oxidschicht während der Behandlung abgesputtert wird. Allerdings unterliegt die Technik der Plasmaimplantation gewissen Einschränkungen bezüglich ungeklärter thermodynamischer Verhältnisse und in Bezug auf die Werkstückgeometrie. Thermochemische Gasverfahren besitzen keine solchen Nachteile.

Im Mikrogefüge ist für die sehr gefragte Kombination von hervorragendem Korrosions- und Verschleissverhalten der sogenannte aufgeweitete Austenit,  $\gamma_x$  ( $X=N,C$ ), bisher in der Literatur auch als S-Phase [1,2,3] bezeichnet<sup>1</sup>, zuständig. Aufgeweiteter Austenit ohne Nitride/Karbide entsteht, wenn beträchtliche Mengen von atomarem Stickstoff und/oder Kohlenstoff bei Temperaturen gelöst werden, die für Stickstoff unter 723 K und für Kohlenstoff unter etwa 823 K liegen. Es ist anzunehmen, dass die Stickstoff/Kohlenstoffatome auf den oktaedrischen Zwischengitterlücken des kfz-Gitters [Error! Bookmark not defined.] sitzen. Bislang konnte mit der Technik der Röntgenbeugung unter den Stickstoff/Kohlenstoffatomen keine Fernordnung bestätigt werden. Typischerweise liegt der Stickstoffgehalt von aufgeweitetem Austenit im Bereich von 20 bis 30 At.% N und der von Kohlenstoff im Bereich von 5 bis 12 At.% C [4,5,6]. Bezogen auf das Verhältnis von N:Cr, erstreckt sich der Homogenitätsbereich von stickstoffaufgeweitetem Austenit von etwa 1:1 bis 3:1 [7]. Aufgeweiteter Austenit ist metastabil und neigt zur Bildung von Chromnitriden/Karbidern [8,9,10]. Der hohe Gehalt an interstitiellem C/N wird durch die relativ starke Affinität der Cr-Atome für N und (weniger stark) für C-Atome bewirkt, was eine Nahordnung für Cr und N/C annehmen lässt. Aufgrund der bei niedrigen Temperaturen geringen Mobilität der Cr-Atome im Vergleich zu interstitiellen N/C-Atomen, werden Chromnitride/Karbide erst nach langer Einwirkungszeit ausgeschieden und das N/C wird durch Chrom-„Haftstellen“ im Mischkristall gehalten.

Für austenitische rostfreie Stähle wurden Härtewerte von bis zu 1700 HV mitgeteilt [11,12], wobei die Festigkeitsmechanismen bislang nicht geklärt wurden. Höchstwahrscheinlich ist die Härtung des Mischkristalls durch einen hohen interstitiellen Atomgehalt vorherrschend; auch das Auftreten einer höheren Stapelfehlerdichte im Austenit könnte zur Festigkeit beitragen.

Für rostfreie Stähle, die unter solchen Bedingungen nitriert wurden, dass aufgeweitetes Austenit entstehen konnte, wurden spektakuläre Verschleissminderung von mehreren Dekaden berichtet [13,14]. Im ungünstigsten Fall blieben die elektrochemischen Eigenschaften unverändert; sie können jedoch verbessert werden, insbesondere das Lochfraßpotenzial [15,16].

Kürzlich wurde für rostfreien Stahl eine ex-situ Vorbehandlung entwickelt, die nachfolgendes Gasnitrieren und/oder Carburieren bei niedrigen Temperaturen ermöglicht, und die gezielte Bildung einer aufgeweiteten Austenitschicht zulässt [17]. Bei der Vorbehandlung wird die passive Oxid-

<sup>1</sup> In der heutigen Veröffentlichung wird die Bezeichnung S-phase verlassen, weil keine neue Phase gebildet sondern Stickstoff und Kohlenstoff im Mischkristall eingelagert werden.

schicht von der Oberfläche entfernt und eine dünne Katalysatorschicht im Nanometerbereich aufgebracht, beispielsweise Ni. Die Katalysatorschicht spielt eine doppelte Rolle: Verhinderung der Neupassivierung der Oberfläche des rostfreien Stahls und die Dissoziation des Behandlungsgases an der Oberfläche, wodurch sich die Oberflächenkinetik verbessert und die Verfahrenstemperatur gesenkt werden kann.

Der vorliegende Artikel stellt die Möglichkeiten der neuentwickelten Methode des thermochemischen Gasverfahrens vor.

## 2. Experimentelles

Experimente wurden sowohl an millimeterdicken Masseproben als auch an mikrometerdickem Dünnschichtenmaterial durchgeführt. Dünnschichten wurden für Durchnitrierungsversuche verwendet, d.h. zur Herstellung von homogenem, aufgeweitetem Austenit.

Die (nominale) Zusammensetzung der untersuchten Masseproben aus rostfreiem Stahl sind in Tabelle 1 wiedergegeben, und die Zusammensetzungen der zertifizierten Dünnschichten aus rostfreiem Stahl stehen in Tabelle 2.

Die Masseproben wurden in 2-3 mm dicke Scheiben von typischerweise 13 mm Durchmesser getrennt, die anschließend mit immer feinerem Schleifpapier/Diamantpaste geschliffen/poliert wurden (siehe Präparation für Mikroskopie in reflektiertem Licht weiter unten). Nicht alle Proben wurden mit Diamantpaste poliert; SAF 2507 wurde weder geschliffen noch poliert. Das rostfreie Dünnschichtenmaterial wurde bei 1343 K in reinem  $H_2$  austenitisiert. Im Lauf der Austenitisierung wurde der durch Verformung verursachte Martensit, entstanden bei der Herstellung der Folien durch Kaltwalzen, vollständig in Austenit umgewandelt. Die Masse- und Dünnschichtenproben wurden vorbehandelt, damit eine thermochemische Gasbehandlung in kohlenstoff- und/oder stickstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt werden konnte [17].

Legierung	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Andere	Fe
AISI 304	2	1	18-20	8-10.5	-	-	Glgew.
AISI 316	2	1	16-18	10-14	2-3	-	Glgew.
AISI 329	1	0.75	23-28	2.5-5	1-2	-	Glgew.
SAF 2507	1.2	0.8	25	7	4	N: 0.3	Glgew.
Uddeholm Corrax®	0.3	0.3	12	9	1.4	Al: 1.6	Glgew.
Sandvik Nanoflex®	0.5	0.5	12	9	4	Cu: 2 Ti: 0.9 Al: 0.4	Glgew.

Tabelle 1: Nominalzusammensetzung der untersuchten Massenproben aus rostfreiem Stahl in Gew.%

Alloy	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
AISI 304L	19.45	9.49	0	1.17	0.98	Glgew.
AISI 316L	18.93	13.55	1.69	1.76	0.62	Glgew.

Tabelle 2: Zusammensetzung von Dünnschichten aus rostfreiem Stahl in Atom %. Die Zusammensetzungen sind von Sandvik Materials Technology zertifiziert

Die Nitrierung erfolgte in Gemischen aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2$  (und einem geringen Fluß von  $\text{N}_2$  in der Thermowaage), wobei der Partialdruck von  $\text{H}_2$  und  $\text{NH}_3$  die sogenannte Nitrierkennzahl  $K_N = p_{\text{NH}_3} / p_{\text{H}_2}^{3/2}$  bestimmen; die Dimension der Nitrierkennzahl ist  $\text{bar}^{-1/2}$ .

Carburierung erfolgte in Gemischen aus  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ , wobei die Partialdrücke von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  in der sogenannten Carburierkennzahl  $K_C = p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}$  enthalten sind; die Dimension der Carburierkennzahl ist bar. Aufgrund des nicht gesteuerten Partialdrucks des  $\text{H}_2\text{O}$  war die Carburierkennzahl unbekannt. Im Spezialfall der Carburierung in 100%  $\text{CO}$  nimmt die Carburierkennzahl den Wert Unendlich an, wobei angenommen wird, dass während der Carburierung kein Ruß entsteht, wodurch andernfalls die auf den rostfreien Stahl einwirkende Kohlenstoffaktivität auf 1 reduziert werden würde (bezogen auf Graphit).

Die Nitrocarburierung geschah in einer Atmosphäre aus  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$ .

Die thermochemische Behandlung und die Thermoanalyse erfolgte in einer Netzsch STA 449C Apparatur, die Differenzthermoanalyse und simultane Thermogravimetrie durchführen kann. Gelegentlich wurde zur thermochemischen Behandlung ein Laborofen mit 6 Heizzonen benutzt.

Von den thermochemisch behandelten Proben wurden Querschnitte angefertigt und in einer Struers Prontopress warmeingelegt. Zur optimalen Randauflösung wurde das schwarze Struers DuroFast Einbettmittel benutzt. Der Warmeinbettvorgang bestand aus 4 minütigem drucklosen Vorwärmen (453 K), gefolgt von 6 minütiger Erwärmung unter Druck von 20 kN/Einbettfläche (453 K) und schließlich einer 5 minütigen Abkühlphase. Schleifen und Polieren erfolgte auf einem Struers Abramin. Das metallografische Präparationsverfahren ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Zur Sichtbarmachung der Mikrogefüge in austenitischem und duplex rostfreiem Stahl wurde als Ätzmittel eine frisch angesetzte Lösung aus 50 Vol.%  $\text{HCl}$ , 25 Vol.%  $\text{HNO}_3$  und 25 Vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  verwendet. Die Ätzung erfolgte 10-25 Sekunden lang bei Raumtemperatur. Der ausscheidungsgehärtete rostfreie Stahl wurde mit dem Kalling-Reagenz Nr.1 (100 ml Ethanol, 100 ml 32%  $\text{HCl}$ , 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 4,5 g  $\text{CuCl}_2$ ) 3-4 Sekunden lang bei Raumtemperatur geätzt. Die digitalen Aufnahmen der Mikrogefüge wurden mit einem Neophot 30 (Carl Zeiss) Lichtmikroskop für reflektiertes Licht und einer aufmontierten Photometrics CoolSnap CCD Kamera aufgenommen.

Die Mikrohärteeindrücke mit Prüflasten von 6,25 g wurden auf einem Neophot 32 (Carl Zeiss) vorgenommen, das mit einem Hanemann Mikrohärtprüfgerät von Carl Zeiss ausgerüstet war. Die Mikrobilder der Eindrücke

Tabelle 3: Metallografische Präparation

Schleifen mit SiC Papier					
Korn	U/min	Kraft (max.)	Zeit [min.]		
120	125	150 N / 3 Proben	Bis plan		
220	125	150 N / 3 Proben	3		
320	125	150 N / 3 Proben	3		
500	125	150 N / 3 Proben	3		
1000	125	150 N / 3 Proben	3		
2400	125	150 N / 3 Proben	3		
4000	125	150 N / 3 Proben	3		
Polieren mit polykristallinen Diamanten					
Tuch	DP-Suspension P	Schmiermittel	rpm	Kraft (max.)	Zeit [min.]
DP-Mol	3 µm	Grün	125	150 N / 3 Proben	3
DP-Nap	1 µm	Grün	125	150 N / 3 Proben	3

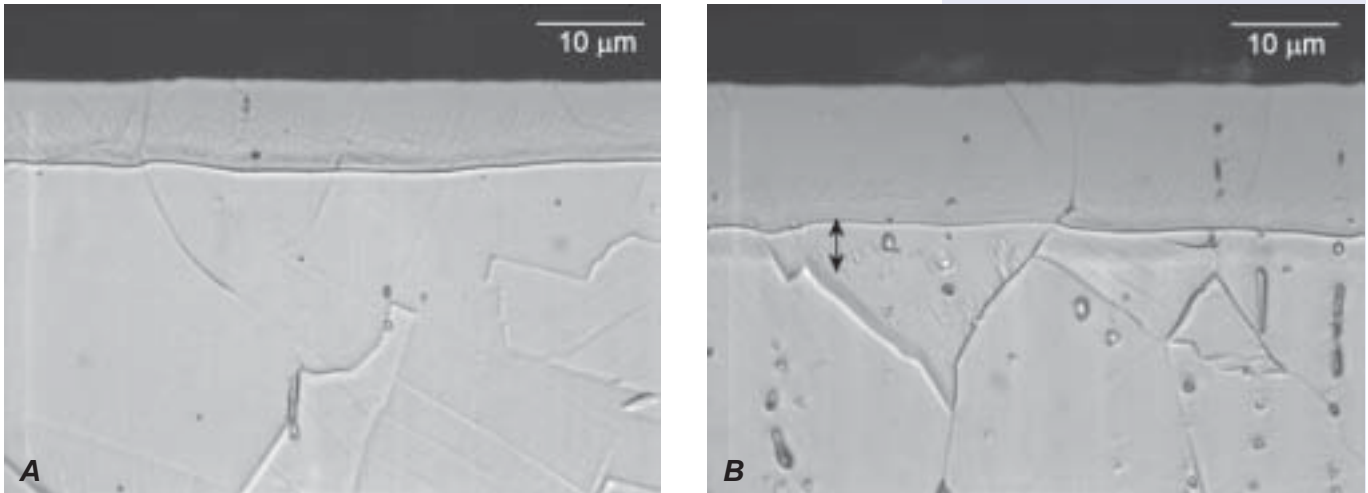


Abb.1: Mikrogefüge von nitriertem AISI 316 (718 K / 22 h).  
A)  $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$  und B)  $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$

wurden auf dem oben erwähnten Neophot 30 in polarisiertem und monochromatischem Licht mit einem 100x Immersionsöl-Objektiv aufgenommen. Die Längen der Diagonalen der Eindrücke wurden über die digitalisierten Mikrobilder gemessen.

Die Identifizierung der in den Proben vorliegenden kristallografischen Phasen und die Bestimmung der Gitterspannungen erfolgte mit einer Bruker AXS D8 Röntgenbeugungsapparatur, die mit einer Cr-Anode und im Einfallsstrahl mit einem Göbel-Spiegel ausgestattet war.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Austenitischer rostfreier Stahl AISI 304 und AISI 316

##### 3.1.1. Nitrierung

Die austenitischen rostfreien Stähle sind die am meisten benutzten Stahlqualitäten, insbesondere die Sorten AISI 304 und AISI 316. Der wesentliche Unterschied zwischen AISI 304 und AISI 316 besteht im Vorliegen des Legierungselements Mo in Letzterem, wobei Mo die Korrosionsbeständigkeit verbessert, besonders in chloridhaltigen Atmosphären. Abb.1 zeigt die resultierenden Mikrogefüge nach Gasnitrieren von AISI 316 bei 718 K und zwei unterschiedlichen Nitrierkennzahlen - und ansonsten gleichen Bedingungen. Die Oberflächenrandzone wird nach dem Nitrieren in  $\gamma_N$  umgewandelt. Die spiegelnde Beschaffenheit der unbehandelten Oberflächen blieb nach dem Nitrieren erhalten. Offensichtlich hängt die Bildung des  $\gamma_N$  stark von der benutzten Nitrierkennzahl ab, insbesondere in Bezug auf die Schichtdicke. Nimmt man zwischen dem Stickstoff im Gasgemisch und dem Stickstoff des festen Zustands (der Oberfläche) ein lokales Gleichgewicht an, entspricht ein höherer Stickstoffgehalt des festen Zustands [7] einer höheren verwendeten Nitrierkennzahl. Daraus resultiert für die nach innen gerichtete Diffusion des Stickstoffs



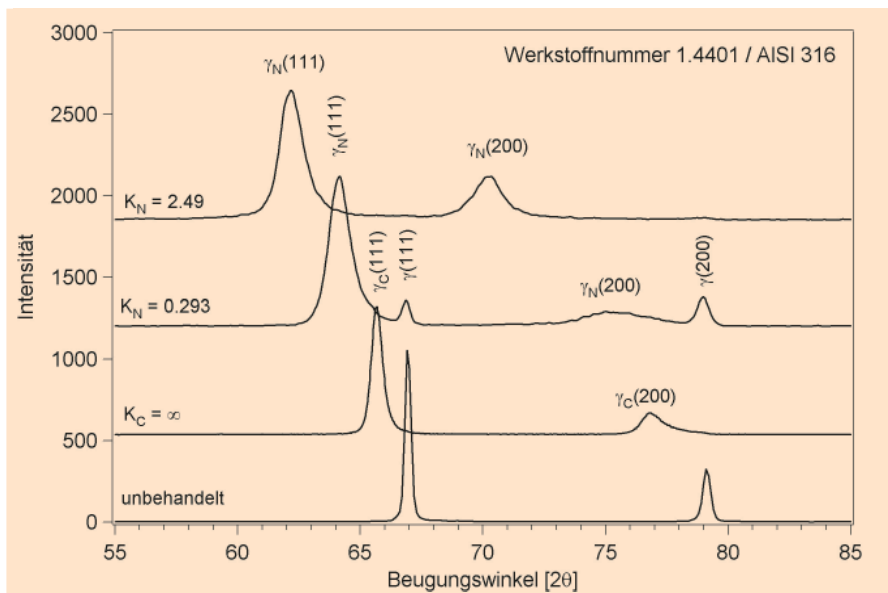


Abb. 2: Röntgenbeugungsdiagramme von nitriertem und carburiertem AISI 316 gemessen mit  $Cr K_\alpha$  Strahlung. Nitrierung: 718 K / 22 h mit Nitrierkennzahlen  $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$  und  $K_N = 0,49 \text{ bar}^{-1/2}$ . Carburierung: 780 K / 6 h /  $K_C = \text{unendl.}$

eine stärkere treibende Kraft. Die  $\gamma_N$  Schichten erscheinen nahezu ohne besondere Merkmale, wogegen das Austenitsubstrat ausgeprägte Eigenschaften eines Mikrogefüges aufweist, beispielsweise Korngrenzen. Dieser Erscheinungsunterschied wird durch selektives Ätzen des Substrats verursacht, d.h. das  $\gamma_N$  besitzt ein höheres elektrochemisches Potenzial als das stickstofffreie austenitische Substrat. Was parallel zur Oberfläche als Phasengrenze erscheint, ist in Wirklichkeit eine scharfe Übergang, die durch selektives Ätzen verursacht wurde. Die einphasige Natur der modifizierten Oberfläche ist im Mikroskop beobachtbar: nahe der Substratgrenzfläche sind im aufgeweiteten Austenit Korngrenzen unterscheidbar, die in Richtung Oberfläche und höher liegendem Stickstoffgehalt langsam auslaufen (dies ist in Abb.1A nicht erkennbar).

Das Mikrogefüge in Abb.1B zeigt in der  $\gamma_N$  / Austenitgrenzfläche ein interessantes Merkmal (gekennzeichnet): eine deutlich sichtbare Zone von wenigen Mikrons ist vorhanden, die kein Ätzartefakt darstellt. Möglicherweise liefert das Löslichkeitsprodukt eine Erklärung für das Einfangen von Stickstoff durch Chrom. Bevor das Einfangen des Stickstoffs durch das Chrom auftritt, könnte ein kleiner Betrag Stickstoff im Austenit gelöst worden sein, d.h. bevor das Löslichkeitsprodukt überschritten wurde. Demzufolge besteht die beobachtete Zone wahrscheinlich aus Austenit

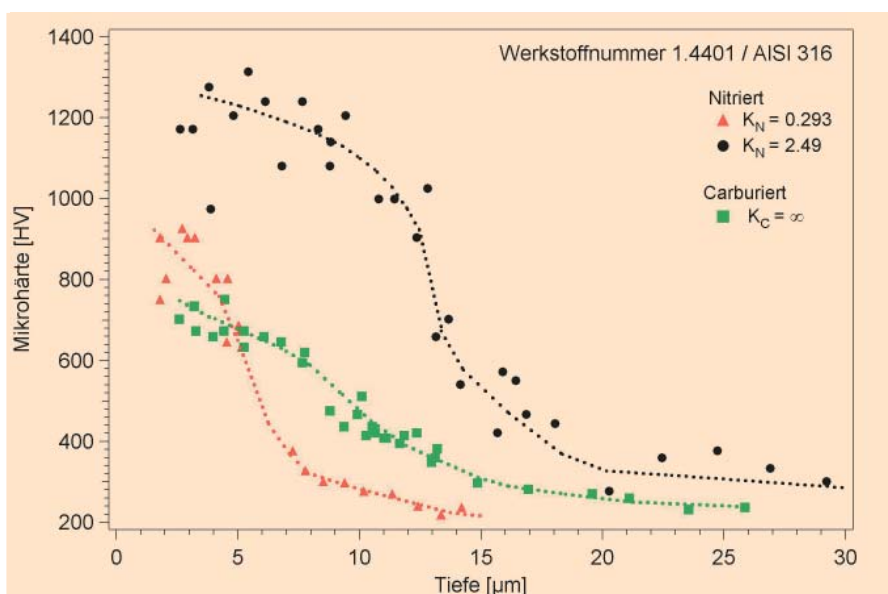


Abb. 3: Härte-Tiefenverlauf von nitriertem und carburiertem AISI 316. Nitrierung: 718 K / 22 h mit Nitrierkennzahlen  $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$  und  $K_N = 0,49 \text{ bar}^{-1/2}$ ; die durch Härteeindrücke in die Oberfläche gemessene Oberflächenhärte beträgt 1417 HV für  $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$  und 1585 HV für  $K_N = 0,49 \text{ bar}^{-1/2}$ . Carburierung: 780 K / 6 h /  $K_C = \text{unendl.}$ ; die durch Härteeindrücke in die Oberfläche gemessene Oberflächenhärte beträgt 926 HV. Die punktierten Linien sind Hilfslinien.



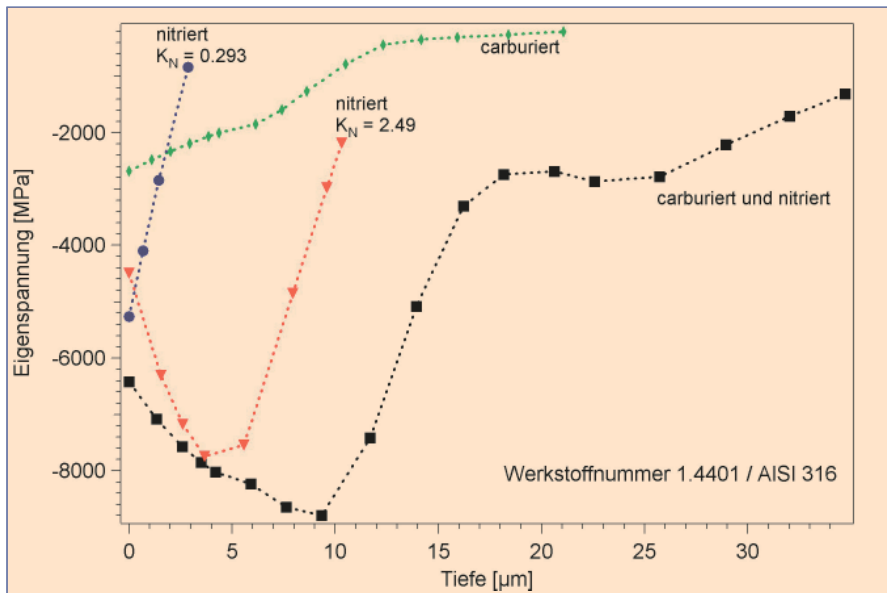


Abb. 4:

Eigenspannungsverläufe für  $\gamma_N$  und  $\gamma_C$  Schichten in AISI 316 erhalten durch Röntgenbeugung. Carburierung: 793 K / 0,5 h / 90% CO + 10% H<sub>2</sub>. Nitrierung: 718 K / 22 h mit Nitrierkennzahlen  $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$  und  $K_N = 0,49 \text{ bar}^{-1/2}$ . Carburieren und Nitrieren: 793 K / 2 h / 30% CO + 70% H<sub>2</sub> und 713 K / 23 h /  $K_N = 1,14 \text{ bar}^{-1/2}$ .

mit einem geringen Gehalt an Stickstoff. Beim Überschreiten des Löslichkeitsprodukts tritt der Einfangeffekt auf, der von einem plötzlichen Konzentrationsanstieg begleitet wird und in den Mikrobildern als scharfe "Grenze" zu beobachten ist.

Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde ersichtlich, dass der Stickstoffgehalt in der mit höherer Nitrierkennzahl nitrierten Probe deutlich höher liegt (Abb. 2). Ein Vergleich der Beugungsdiagramme von nitrierten Proben mit denen des unbehandelten Materials zeigt eine deutliche Verschiebung der Bragg-Reflexionen (Peaks) in Richtung kleinerer  $2\theta$  Winkel. Dies wird in erster Linie durch Lösung von Stickstoff verursacht, wodurch das kfz-Gitter aufgeweitet wird (deshalb der Name aufgeweiteter Austenit), wenn auch Eigenspannungen und Stapelfehler dabei gleichfalls eine Rolle spielen. Folglich weist die mit der höchsten Nitrierkennzahl nitrierte Probe den höchsten Stickstoffgehalt auf. Bei der mit  $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$  nitrierten Probe sind vom austenitischen Substrat herrührende Interferenzlinien sichtbar und machen deutlich, dass die Dicke der  $\gamma_N$  Schicht nicht so dick ist, wie die Schichtdicke der bei  $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$  nitrierten Probe. Die Interferenzlinienverbreiterung nitrierter Proben ist eine Folge des Stickstoffgradienten im analysierten Volumen und einer vermutlich hohen Defektdichte im Mikrogefüge der  $\gamma_N$  Schicht, d.h. Stapelfehler, Versetzungen usw.

Die Härte-Tiefenverläufe der Abb.3 weisen zwischen den mit unterschiedlichen Nitrierkennzahlen nitrierten Proben bezüglich maximaler Härte und Tiefe große Unterschiede auf. Allerdings sind die Verlaufsformen ähnlich: Ein allmähliche Abnahme in Nähe der Oberfläche geht an einem Punkt nahe der Grenzfläche "Schicht/Substrat" (Abb. 3) in einen scharfen Härteabfall über. Bei einer Nitrierkennzahl von  $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$  fällt die Härte innerhalb weniger Mikrometer von etwa 1000 HV auf 500 HV. Die unmittelbar auf der Oberfläche unter gleicher Prüflast gemessenen Härtewerte ergeben 1585 HV und 1417 HV für  $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$  bzw.  $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$ . Offensichtlich ist eine Schicht aus aufgeweitetem Austenit sehr hart, und der Übergang von der gehärteten Zone zum (weichen) Substrat geschieht auf einer Strecke von wenigen Mikron, was mit den Gefügebildern in Abb.1 übereinstimmt. Der auf der Oberfläche bestimmte Härtewert liegt, verglichen mit einem in einem Querschnitt nahe der Oberfläche ermittelten Wert, systematisch höher, was durch enorm hohen Druckeigenspannungen in der Schicht zu erklären ist (siehe

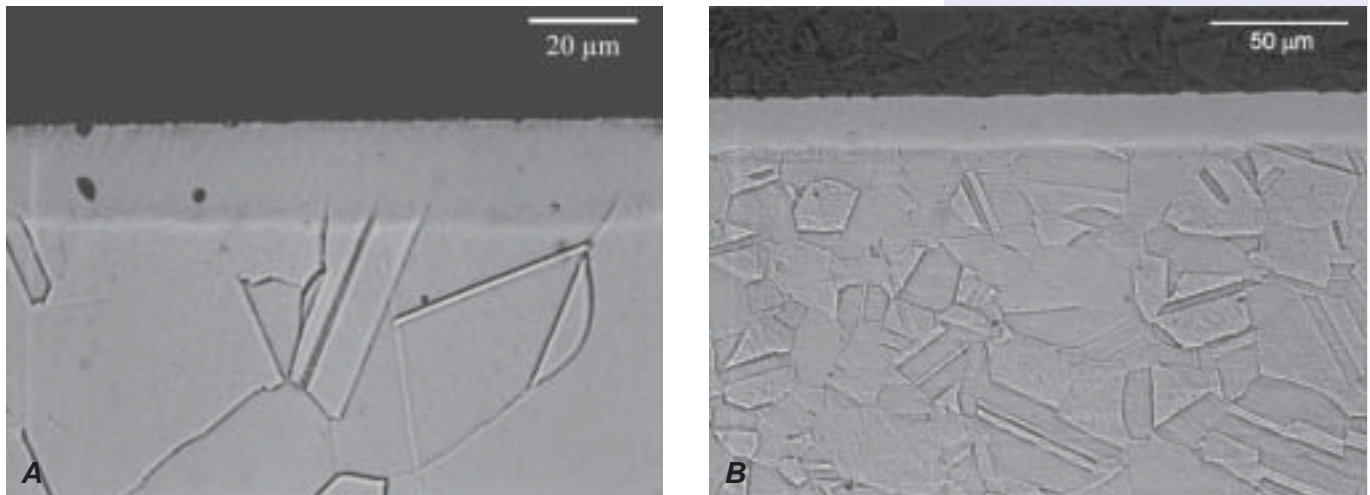


Abb. 5: Mikrogefüge von carburiertem rostfreien Stahl.

A) AISI 316 (780 K / 6 h /  $K_N = \text{unendl.}$ ). B) AISI 316L (783 K / 4 h / 40 Vol. % CO + 60 Vol. %  $H_2$ ).

unten). Diese hohe Druckeigenspannungen beeinflussen den Härteeindruck auf der Oberfläche, klingen jedoch innerhalb Querschnitts ab.

Die durch Spannungsuntersuchung mit Röntgenbeugung ermittelten Eigenspannungs-Tiefenverläufe sind in Abb. 4 gezeigt. In den  $\gamma_N$  Schichten herrschen bei einer Nitrierkennzahl von  $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$  riesige Druckspannungen mit Werten von sogar 8 GPa. Ähnlich den Härte-Tiefenverläufen, zeigen auch die Spannungs-Tiefenverläufe bei Annäherung an die Substratgrenzfläche einen plötzlichen Abfall. Bei höchster Nitrierkennzahl  $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$  sinkt die Spannung in der oberflächennahen Zone in Realität ab, eine Erscheinung, deren Grund insbesondere der Bildung von Rißbildung zuzuschreiben ist. Auch andere spannungsabbauende Mechanismen sind in Betracht zu ziehen, beispielsweise die Erzeugung von Stapelfehlern im  $\gamma_N$  und möglicherweise im Substrat. Bei den Techniken der Oberflächenbehandlung ist man grundsätzlich einig darüber, dass sich Druckspannungen auf das Ermüdungsverhalten günstig auswirken. Im vorliegenden Fall treten nie gekannte Druckspannungen in der Größenordnung von mehreren GPa's auf, was eine Verbesserung der Ermüdungseigenschaften eines thermochemisch behandelten rostfreien austenitischen Stahls bedeuten könnte.

### 3.1.2. Carburierung von AISI 316

Abb. 5 zeigt Querschnitte von carburierten AISI 316 und AISI 316L Proben. Es ist deutlich erkennbar, dass bei relativ kurzer Carburierungszeit (z.B. 4 Stunden) relativ dicke Schichten von etwa 20  $\mu\text{m}$  aus kohlenstoffaufgeweitetem Austenit ( $\gamma_C$ ) vorliegen. Der Übergang vom Substrat zur umgewandelten Zone ( $\gamma_C$ ) fällt nicht so deutlich wie beim Nitrieren aus, was wahrscheinlich auf einen geringeren interstitiellen Atomgehalt des  $\gamma_C$  im Vergleich zum  $\gamma_N$  und auf einen weicheren Übergang von der behandelten Randzone bis zum Kern zurückzuführen ist. Die Korngrenzen des

Substrats setzen sich in das  $\gamma_C$  fort und laufen bei Annäherung an die Oberfläche aus (höherer C-Gehalt) (Abb. 5A).  $\gamma_C$  wird vom verwendeten Ätzmittel nicht angegriffen, was besonders in Abb. 5B gut zu sehen ist. Wie beim Nitrieren, weist dieser Sachverhalt auch hier auf ein höheres elektrochemisches Potenzial des  $\gamma_C$  im Vergleich zum Austenit hin.

Das Röntgenbeugungsdiagramm des carburierten AISI 316 ist in Abb. 2 gezeigt. Im oberflächennahen Bereich stellt  $\gamma_C$  die einzig vorliegende Phase dar, d.h. innerhalb der Informationstiefe der verwendeten Röntgenstrahlung. Ein deutlicher Unterschied besteht im Vergleich zum nitrierten AISI 316: die Austenit-Interferenzlinien sind weniger stark zu kleinerem  $2\theta$  Winkel verschoben, was - unter der Voraussetzung, dass Stickstoff und Kohlenstoff das kfz-Gitter ähnlich verformen - auf einen substanziell niedrigeren Gehalt von interstitiell gelösten Atomen schließen lässt. Die asymmetrische (200) Austenit-Linie in Abb. 2 weist auf einen Kohlenstoff-Tiefengradient in der oberflächennahen Zone hin. Die klaren Interferenzlinien der carburierten Probe sprechen in den  $\gamma_C$  Schichten, verglichen mit  $\gamma_N$  Schichten, für einen weichen Konzentrationsgradienten und eine geringere Fehlerdichte.

Der Härte-Tiefenverlauf von carburiertem AISI 316 wird von einem relativ weichen Übergang zwischen Oberfläche und Substrat gekennzeichnet (Abb. 3). Die Härte liegt im Vergleich zum Nitrieren deutlich niedriger, liegt jedoch immer noch signifikant höher als die des Substrats. Härtemessung mit gleicher Prüflast direkt auf der Oberfläche ergab einen Wert von 926 HV, was gegenüber der Substrathärte von 200-300 HV einem signifikanten Zuwachs gleichkommt.

Die Eigenspannung-Tiefenverläufe von carburiertem rostfreiem Stahl weisen zwischen Oberfläche und Substrat einen weichen Übergang auf (Abb. 4), was im Gegensatz zu den Eigenspannung-Tiefenverläufen von nitrierten Proben steht. Die maximale Druckspannung liegt ebenfalls deutlich niedriger und ist, verglichen mit Stickstoff, direkt dem geringeren Gehalt an interstitiellem Kohlenstoff zuzuschreiben.

### 3.1.3. Nitrocarburieren und Kombinationen von Carburieren und Nitrieren

Abb. 6 zeigt Gefügebilder von nacheinander carburiertem und nitriertem AISI 316 und nitrocarburiertem AISI 304 (kaltverformt). Die Kombinationsbehandlung erzeugt eine relativ dicke Schicht von aufgeweitetem Austenit von etwa 25-30  $\mu\text{m}$  Dicke (Abb. 6A). Die Schicht setzt sich genaugenommen aus zwei Zonen und einem einigermaßen diffusen Übergang zusammen (der im Mikroskop deutlich erkennbar war, jedoch im gezeigten Gefügebild schwer zu sehen ist); die äussere Zone besteht aus  $\gamma_N$  und die innere Zone aus  $\gamma_C$ . Umgekehrt zeigt die nitrocarburierte Probe eine klare Trennung der  $\gamma_N$  und  $\gamma_C$ -Schichten, wobei die  $\gamma_C$ -Schicht dem Austenitsubstrat am nächsten liegt (wie im Gefügebild Abb. 6B beschrieben).

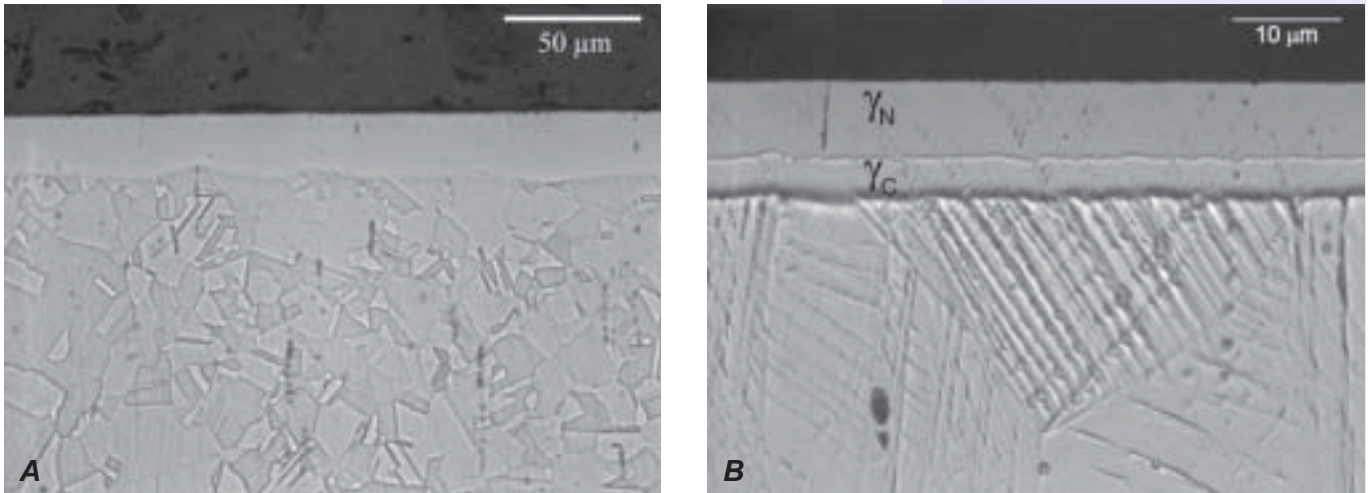


Abb. 6: Mikrogefüge von A) carburiertem und anschließend nitriertem AISI 316 und B) stickstoffcarburiertem AISI 304.

A) Carburierung: 773 K / 4 h /  $K_C = \text{unendl.}$ , anschließend Nitrierung: 713 K / 18,5 h /  $K_N = \text{unendl.}$   
 B) 693 K / 19 h / 10% Ar + 54%  $\text{NH}_3$  + 22%  $\text{H}_2$  + 14%  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

Das Röntgenbeugungsdiagramm von carburiertem und nitriertem AISI 316 zeigt, dass zwei unterschiedliche Typen von aufgeweitetem Austenit vorliegen (Abb. 7). Die äusserst dominanten Interferenzlinien von  $\gamma_N$  sind stärker verschoben als die von  $\gamma_C$ , weil  $\gamma_N$  den höchsten interstitiellen Atomgehalt aufweist und der Oberfläche am nächsten liegt. Die Interferenzlinien des Austenits (ohne Unterscheidung zwischen aufgeweitetem Austenit für Kohlenstoff oder Stickstoff) sind breit, was auf einen sehr breiten Bereich der Zusammensetzung hinweist. Das Röntgenbeugungsdiagramm gibt keinen Hinweis auf die Entwicklung von Karbiden oder Nitriden während der Behandlung.

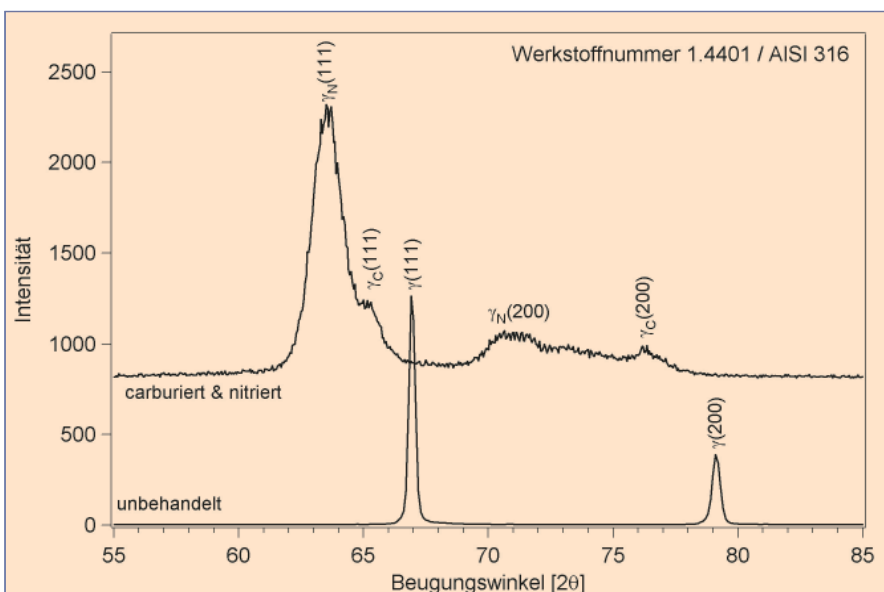


Abb. 7:  
 Röntgenbeugungsdiagramm für AISI 316  
 carburiert (773 K / 4 h /  $K_C = \text{unendl.}$ )  
 und anschließend nitriert (713 K / 18,5 h /  
 $K_N = \text{unendl.}$ ). Cr  $K_\alpha$  Strahlung.



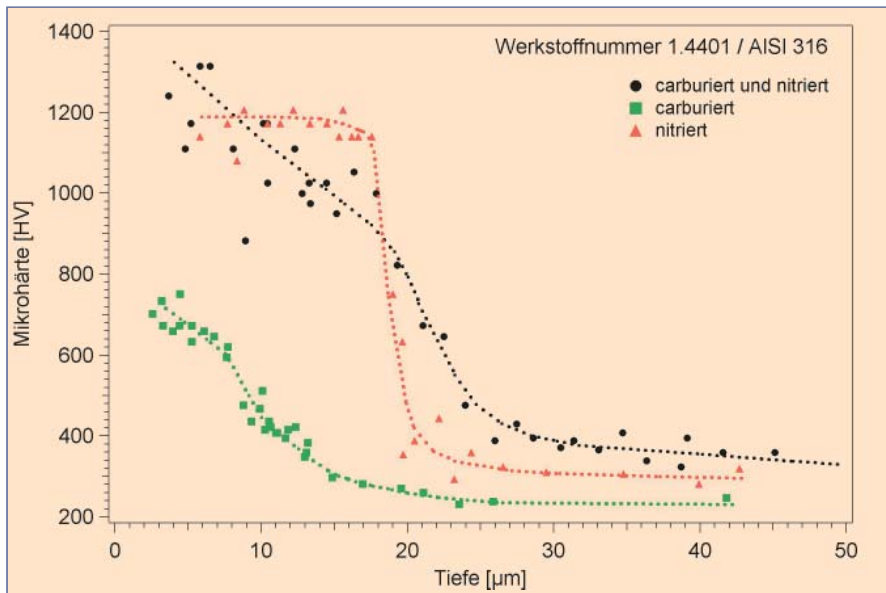


Abb. 8: Härte-Tiefenverlauf von AISI 316 carburiert (773 K / 4 h /  $K_C = \text{unendl.}$ ) und anschließend nitriert (713 K / 18,5 h /  $K_N = \text{unendl.}$ ). Die Oberflächenhärte wurde durch Eindruck in die Oberfläche mit 1635 HV gemessen. Härte-Tiefenverläufe für carburierte und nitrierte Proben sind als Vergleich gezeigt (für gleiche Gaszusammensetzung und Einwirkungsdauer). Die punktierten Linien sind Hilfslinien.

Abb. 8 zeigt die Härte-Tiefenverläufe des zusammengesetzten Effekts von kohlenstoff- und stickstoffaufgeweitetem Austenit. Nahe der Oberfläche beträgt die Härte etwa 1200 HV, was dem Wert des reinen Nitrierens unter ähnlichen Bedingungen entspricht. Die Härte fällt bis in eine Tiefe von etwa 18  $\mu\text{m}$  gleichmäßig ab, worauf ein steilerer Übergang zur niedrigen Substrathärte erfolgt. Zur Verdeutlichung des charakteristischen Verlaufs sind die Verläufe für Nitrieren und Carburieren ebenfalls gezeigt. Demzufolge nimmt  $\gamma_C$  die Rolle einer Übergangszone zwischen der sehr harten  $\gamma_N$ -Zone und dem weichen Substrat ein. Der Härteabfall von 1200 HV auf 400 HV erfolgt bei Kombinationsbehandlung im Vergleich zu reiner Nitrierung über einen viel breiteren Bereich (Abb. 8).

Ähnliches geht aus dem Eigenspannung-Tiefenverlauf hervor: der Spannungsverlauf ist im Vergleich zu reinem Nitrieren (Abb. 4) weicher. Die zwischen der  $\gamma_N$ -Schicht und dem austenitischen Substrat liegende  $\gamma_C$ -Schicht wirkt als Übergangszone, d.h. sie mildert den Eigenspannungsgradienten, der für  $\gamma_N$  / Austenitschichten spezifisch ist. Ein Vergleich der unterschiedlichen Verläufe in Abb. 4 zeigt deutlich, dass der Eigenspannungsverlauf für eine kombinierte Behandlung aus den Einzelverläufen für Nitrieren und Carburieren zusammengesetzt werden kann. Die technologischen Aspekte einer Kombination von  $\gamma_N$ - und  $\gamma_C$ -Schichten beinhalten aufgrund der tiefliegenden  $\gamma_C$ -Schicht höhere Belastungskapazitäten (die Gesamtschichtdicke wird deutlich verbessert) und einen weichen Übergang Randschicht/Kern, der günstigere Ermüdungseigenschaften erwarten lässt und das Abplatzen der harten  $\gamma_N$ -„Schicht“ verhindert.

Offensichtlich kann der Tiefenverlauf einer oder mehrerer Materialeigenschaften (beispielsweise Härte und Eigenspannung) durch Kombination von stickstoff- und kohlenstoffaufgeweitetem Austenit maßgeschneidert werden: entweder durch Kombination von Nitrieren und Carburieren, oder durch Nitrocarburieren. Ein wichtiger Verfahrensparameter für dieses Maßschneiden ist die Kombination von Carburier- und Nitrierkennzahl (d.h. die Zusammensetzung der angewandten Gasmischung).

### 3.2. Duplex rostfreier Stahl

Das Nitrieren von Legierungen aus Duplex rostfreiem Stahl ist gleichfalls möglich, wie die Mikrogefügebilder in Abb. 9 belegen. Das Grundgefüge eines Duplex rostfreien Stahls besteht aus Austenitkörnern, die in einer

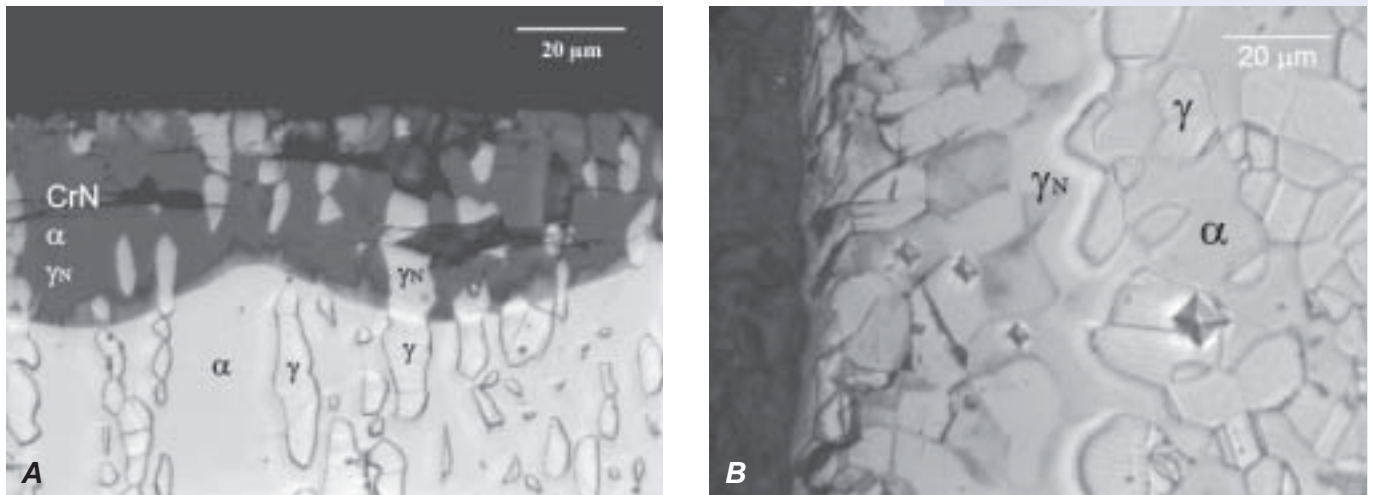


Abb. 9: Mikrogefüge von nitriertem Duplex rostfreiem Stahl.  
A) AISI 329 (723 K / 23 h /  $K_N = \text{unendl.}$ ) und B) SAF 2507 (708 K / 17 h /  $K_N = \text{unendl.}$ )

Ferritmatrix eingebettet sind. Die Austenit- und Ferritregionen sind unterschiedlich zusammengesetzt, was auf die Verteilung der ferrit- und austenitbildenden Legierungselemente während der Wärmebehandlung (und nachfolgenden Abkühlung) zurückgeht.

Die Nitrierung eines AISI 329 bei 723 K erzeugt eine dicke Schicht mit klar unterscheidbarem Austenit und Ferrit (Abb. 9a). Die Nitriertemperatur von 723 K liegt bezüglich der Bildung von  $\gamma_N$  im Ferrit zu hoch, andererseits macht die höher liegende Temperatur den Unterschied zwischen Ferrit und Austenit klarer erkennbar (Nitrieren unterhalb 698 K erzeugt sowohl im Austenit als auch dem Ferrit  $\gamma_N$ ). Das dunkle Gebiet in Abb. 9A entspricht einer früheren  $\alpha$ -Phase; die Dunkelfärbung wird durch das Vorliegen von CrN-Ausscheidungen verursacht, die kleiner sind als die lichtmikroskopische Auflösung für reflektiertes Licht ( $= 0,15 \mu\text{m}$  unter den vorliegenden Bedingungen). Offensichtlich haben sich diese Ausscheidungen vor der  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung entwickelt, denn ein Grauschimmer ist als dünne Schicht vor der  $\alpha/\gamma$  Grenzfläche erkennbar (Abb. 9A), wogegen eine solche Graufärbung im  $\gamma_N$  des früheren  $\gamma$  nicht vorkommt. Die Entwicklung von CrN-Ausscheidungen in der  $\alpha$ -Phase (und nicht in der  $\gamma$ -Phase) stimmt mit dem höheren Cr-Gehalt im  $\alpha$  überein, wodurch eine stärkere Treibkraft für die CrN-Entwicklung erzeugt wird und die Möglichkeit zur kohärenten Kernbildung des CrN im  $\alpha$  durch günstige kristallografische Orientungsverhältnisse zwischen CrN und  $\alpha$  (siehe Ref.18) fördert.

Die Superduplex Legierung SAF 2507 zeigt eine andere Nitrierreaktion als AISI 329 (Abb. 9B). Sowohl in der Ferritmatrix als auch den Austenitkörnern hat sich eine dicke Schicht  $\gamma_N$  gebildet. Die Austenitkörner weisen deutliche Spuren plastischer Verformung auf (Gleitlinien), die teilweise von den sehr hohen Druckspannungen herrühren, die sich in

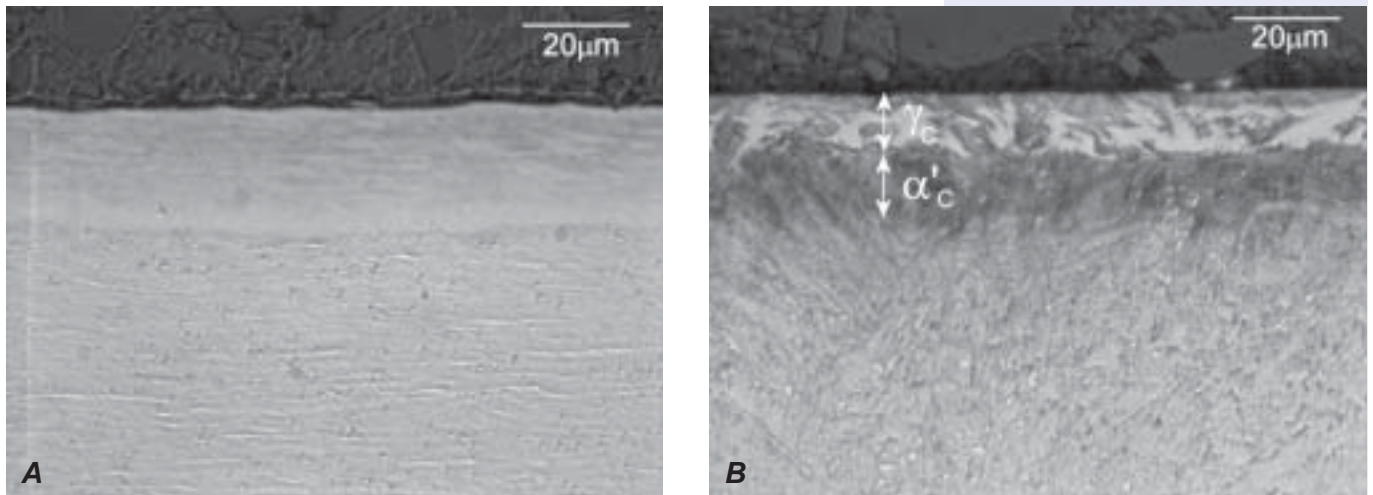


Abb. 10: Mikrogefüge von A) nitriertem Nanoflex® (698 K / 16 h /  $K_N = \text{unendl.}$ ) und B) carburiertem Corrax® (781 K / 19 h /  $K_C = \text{unendl.}$ ).

der  $\gamma_N$ -Schicht entwickelt haben während des Wachstums. Das entstandene Mikrogefüge macht klar, dass die benutzte Nitrierkennzahl und die Nitriertemperatur zu hoch lagen. Höchstwahrscheinlich haben sich CrN-Ausscheidungen in der oberflächennahen Zone gebildet (das erste gebildete  $\gamma_N$ ), die vor dem Nitrieren mechanisch stark beansprucht wurde (Kaltverformungsstruktur). Der gewaltige Härteanstieg (bis zu 1500 HV) ist an den Härteeindrücken erkennbar (Abb. 9B).

### 3.3. Ausscheidungshärtung von rostfreiem Stahl

Ausscheidungsgehärtete rostfreie Stähle sind solche, die zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (z.B. Härte) wärmebehandelt wurden. Das Thema der thermochemischen Gasbehandlung von ausscheidungsgehärtetem rostfreiem Stahl ist in [19] eingehend behandelt. Betrag und Umfang einer Härtung hängt von der Glühzeit/Temperatur (und dem Verformungsgrad) ab.

Interessanterweise entspricht die bei Randschichthärtung benutzte Temperatur/Zeit der Temperatur/Zeit zum Erreichen einer maximalen Massenhärte [19]. Damit ist Massenhärtung und Randschichthärtung gleichzeitig möglich, d.h. in einem einzigen Verfahrensschritt.

Die Mikrogefüge von nitriertem Sandvik Nanoflex® und carburiertem Uddeholm Corrax® sind in Abb. 10 gezeigt. Die Nitrierung von Nanoflex® erzeugt eine Schichtdicke von mehr als 20  $\mu\text{m}$ . Die Randschicht besteht real aus zwei Phasen, d.h. aus stickstoffaufgeweitetem Austenit  $\gamma_N$ , und aus sogenanntem stickstoffaufgeweitetem Martensit  $\alpha'_N$  [19]. Die benutzte Nitrierkennzahl kontrolliert die gebildeten Phasen: eine hohe Nitrierkennzahl begünstigt die Bildung von  $\gamma_N$ , wogegen eine niedrige Nitrierkennzahl die Bildung von  $\alpha'_N$  begünstigt. Die Bildung von  $\alpha'_N$  geschieht in der Regel vor der Bildung von  $\gamma_N$ . Die Einlagerung von Stickstoff in den (kubischen) Martensit verursacht eine tetragonale Aufweitung, deswegen

stickstoffaufgeweiteten Martensit. Bedingt durch den starken Stabilisierungseffekt des Stickstoffs auf den Austenit, wandelt sich überhalb einen kritischen Stickstoffgehalt  $\alpha'_N$  in  $\gamma_N$  um. Dieser kritischer Stickstoffgehalt wird nur bei hoher Nitrierkennzahl erreicht. Ein ähnlicher Umwandlungsmechanismus ist während der Carburierung vorherrschend, was deutlich an carburisiertem Corrax® (Abb. 10B) erkennbar ist. Die Trennung von kohlenstoffaufgeweitetem Austenit  $\gamma_C$  und kohlenstoffaufgeweitetem Martensit  $\alpha'_C$  ist deutlich erkennbar (in Abb. 10B bezeichnet).

Die Oberflächenhärte nitrierter oder carburierter ausscheidungsgehärteter rostfreier Stähle liegt normalerweise eindeutig höher als die von austenitischen rostfreien Stählen; Härtewert von mehr als 2000 HV sind nicht selten. Abb. 11 zeigt die Härte-Tiefenverläufe für Nanoflex® und Corrax®. Die Nitrierung von Nanoflex® erzeugt eine Oberflächenhärte von mehr als 2000 HV bis in eine Tiefe von rund 20  $\mu\text{m}$ , die anschließend relativ scharf abfällt. Die Massenhärte stieg vom Anlieferungszustand mit 400 HV auf 684 HV an. Dieser Anstieg wird während der Nitrierbehandlung durch gleichzeitiges Auftreten von Ausscheidungshärtung im Massenkörper verursacht. Der Härte-Tiefenverlauf von carburiertem Corrax® weist eine ähnliche Oberflächenhärte wie Nanoflex® auf, nämlich 2200 HV in der oberflächennahen Zone. Jedoch ist beim Corrax® deutlich zu beobachten, dass sowohl kohlenstoffaufgeweiteter Austenit als auch kohlenstoffaufgeweiteter Martensit vorhanden sind, und an der Grenzfläche zwischen  $\gamma_C$  und  $\alpha'_C$  (als solche in Abb. 11 bezeichnet) tritt ein deutlicher Härteabfall auf. Der Härte-Tiefenverlauf flacht langsam aus und zeigt bis in eine Tiefe von 30  $\mu\text{m}$  Härtewerte von mehr als 1000 HV.

Die Massenhärte des Materials steigt von 330 HV des Lieferzustands auf 540 HV als Ergebnis der Carburierung. Der Übergang von sehr großer Oberflächenhärte zur Massenhärte geschieht in einem ausgedehnten

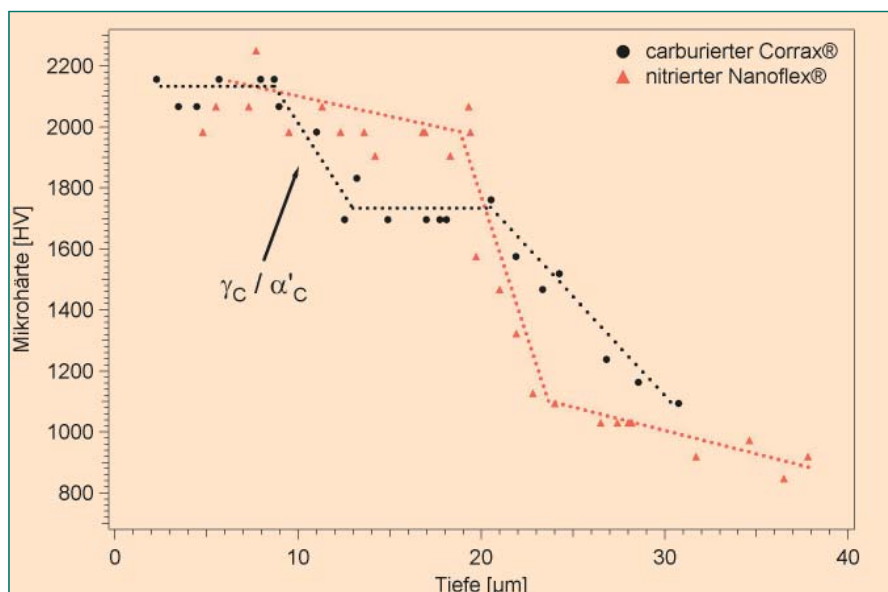


Abb. 11: Härte-Tiefenverlauf von carburiertem Corrax® (781 K / 19 h /  $K_C = \text{unendl.}$ ) und nitriertem Nanoflex® (698 K / 16 h /  $K_N = \text{unendl.}$ ). Die punktierten Linien sind Hilfslinien.



Bereich von einigen Mikrometern (in Analogie zur Kombination von  $\gamma_C$  und  $\gamma_N$  in austenitischem Stahl). Folglich kann der Härte-Tiefenverlauf durch Einstellung der Nitrier/Carburierkennzahl maßgeschneidert werden, d.h. der Betrag von aufgeweitetem Austenit und aufgeweitetem Martensit wird kontrollierbar.

### 3.4. Thermische Stabilität von aufgeweitetem Austenit

Die thermische Stabilität von aufgeweitetem Austenit ist ein wichtiges Thema, denn randschichtbehandelte Bauteile aus rostfreiem Stahl können thermisch beansprucht werden. Der Zerfall von aufgeweitetem Austenit ist ein thermisch aktivierter Vorgang und ist mit der Ausscheidung von Chromnitriden oder -karbiden verbunden. Dadurch wird dem Mischkristall Chrom entzogen, und der rostfreie Stahl (aufgeweiteter Austenit) verliert seine günstigen Korrosionseigenschaften. Ein anderer Aspekt der thermischen Stabilität des aufgeweiteten Austenits steht mit dem Nitrier/Carburiervorgang in Zusammenhang. Liegt die Temperatur zu hoch, oder ist die Behandlungszeit zu lang, werden Chromnitride/Karbide während der Behandlung ausgeschieden. Abb.12 zeigt ein Beispiel von nitriertem AISI 316 bei zu hoher Nitriertemperatur - CrN-Ausscheidungen haben sich entlang der Korngrenzen und verstärkt homogen nahe der Oberfläche entwickelt.

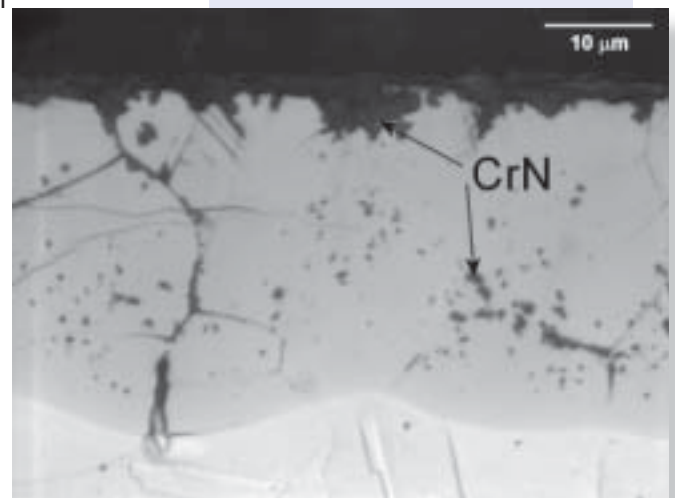


Abb. 12: Mikrogefüge von nitriertem AISI 316 (753 K / 21 h /  $K_N = \text{unendl.}$ )

Um die Zerfallskinetik von aufgeweitetem Austenit zu charakterisieren, wurde homogenes, spannungsfreies  $\gamma_N$  mittels Durchnitrierung einer mikrometerdicken Dünnschicht aus rostfreiem Stahl synthetisiert. Das  $\gamma_N$  von AISI 304L und 316L mit kontrolliertem Stickstoffgehalt wurden in einer

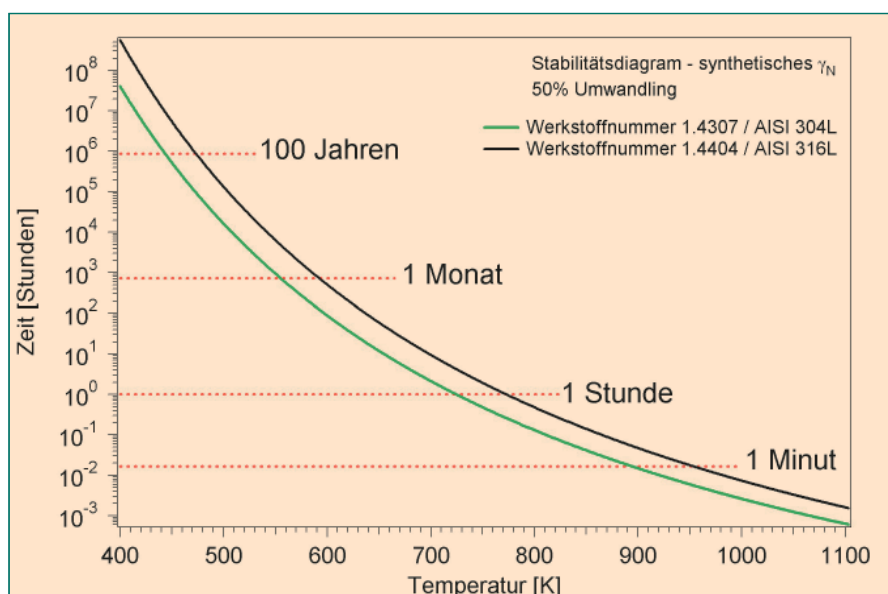


Abb. 13: Stabilitätsgraph (Temperatur-Zeit) von  $\gamma_N$  in AISI 304L und AISI 316L

Apparatur thermisch analysiert, die Differenzthermoanalyse und simultane Thermogravimetrie durchführen kann (interessierte Leser werden an [8] verwiesen, wo dieses Thema eingehend behandelt wird). Die isotherme Stabilität von stickstoffaufgeweitetem Austenit wurde anhand experimenteller nichtisothermer Resultate berechnet (Abb.13).

Ein Vergleich von AISI 316L und AISI 304L zeigt klar, dass die Anwesenheit von Mo auf die thermische Stabilität von  $\gamma_N$  einen entscheidenden Effekt ausübt, weil dadurch die Zerfallstemperatur zu höheren Werten verschoben wird. Aus dem Stabilitätsgraph für AISI 316L geht hervor, dass  $\gamma_N$  bei Einwirkung von 473 K (200°C) für den Zerfall auf 50% 100 Jahre braucht, wogegen bei höheren Temperaturen, beispielsweise 800 K (527°C), der Zerfall auf 50% schon nach wenigen Minuten eintritt. Aus Abb.13 geht auch hervor, dass die Nitrierverfahrensparameter 'Temperatur' und 'Zeit' einen Kompromiss zwischen schneller Entwicklung einer  $\gamma_N$ -Zone und der langsamen Entwicklung von CrN-Ausscheidungen während der Behandlung darstellen (in diesem Zusammenhang sei bemerkt, dass die für die Berechnung der Abb.13 verwendeten Folien 22 Stunden nitriert wurden und vor der Untersuchung mittels thermischer Analyse auf Raumtemperatur abgekühlt wurden).

Nach einer Glühung zerfällt ein AISI 304L- $\gamma_N$  in CrN und Ferrit ( $\alpha$ ), wogegen ein AISI 316L- $\gamma_N$  in CrN und Austenit ( $\gamma$ ) zerfällt. Dieser Unterschied kann mit dem thermodynamischen Stabilitätsbereich des Austenits in diesen Materialien und der Temperatur am Zerfallsbeginn in Zusammenhang gebracht werden [8].

#### 4. Schlussfolgerungen

Thermochemische Gasbehandlungen von rostfreien Stählen bei niedrigen Temperaturen verursachen eine Umwandlung der oberflächennahen Zonen in stickstoff- und/oder kohlenstoffaufgeweiteten Austenit. Aufgeweitete Austenitschichten sind hart und besitzen hervorragende tribologische und elektrochemische Eigenschaften. Stickstoffaufgeweiteter Austenit kann in verschiedenen rostfreien Stahlqualitäten gebildet werden, d.h. in austenitischem, duplex und ausscheidungsgehärtetem rostfreiem Stahl. Der Tiefenverlauf von Materialeigenschaften kann in technologischer Sicht maßgeschneidert werden, insbesondere scheint die Kombination von Carburierung und Nitrierung oder eine Nitrocarburierung vielversprechend. Ausscheidungsgehärteter rostfreier Stahl stellt einen Sonderfall dar, weil Oberflächenhärtung und Massenhärtung simultan auftreten. Die Oberflächenhärte bei diesen Stählen kann 2000 HV überschreiten, und das Maßschneiden von Tiefenverläufen ist durch die Steuerung der Beiträge von aufgeweitetem Austenit und aufgeweitetem Martensit möglich. Aufgeweiteter Austenit ist keine stabile "Phase" und zerfällt nach (längerem) thermischen Glühen. Das Vorliegen des Legierungselements Mo in rostfreiem Stahl erhöht die Zerfallstemperatur des aufgeweiteten Austenits.

#### Literatur

- [1] K. Ichii, K. Fujimura and T. Takase: Technology Reports of Kansai University, 1986, 27, 135-144.
- [2] S. Thaiwatthana, X.Y. Li, H. Dong and T. Bell: Surface Engineering, 2002, 18(6), 433-437.
- [3] T. Christiansen and M. A. J. Somers: Scripta Materialia, 2004, 50, 35-37.
- [4] Y. Sun, X. Li and T. Bell: Materials Science and Technology, 1999, 15, 1171-1178.
- [5] Y. Sun, T. Bell, Z. Kolosvary and J. Flis: Heat Treatment of Metals, 1999, 1, 9-16.
- [6] C. Blawert, H. Kalvelage, B.L. Mordike, G. A. Collins, K.T. Short, Y. Jirásková and O. Schneeweiss: Surface and Coatings Technology, 2001, 136, 181-187.
- [7] T. Christiansen and M. A. J. Somers: Controlled dissolution of colossal quantities of nitrogen in stainless steel, Metallurgical and Materials Transactions A, im Druck.
- [8] T. Christiansen and M. A. J. Somers: Decomposition kinetics of expanded austenite with high nitrogen contents, Zeitschrift für Metallkunde, im Druck.
- [9] X. Y. Li, Y. Sun and T. Bell: Z. Metallkd., 1999, 90(11), 901-907.
- [10] Y. Jirásková, C. Blawert and O. Schneeweiss: Phys. Stat. Sol. (a), 1999, 175, 537-548.
- [11] E. Menthe and K.-T. Rie: Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119, 199-204.
- [12] X.Y. Li: Surface Engineering, 2001, 17(2), 147-152.
- [13] Y. Sun and T. Bell: Wear, 1998, 218, 34-42.
- [14] S. Mändl, R. Günzel, E. Richter and W. Möller: Surface and Coatings Technology, 1998, 100-101, 372-376.
- [15] X. Tian and P. Chu: Scripta Materialia, 2000, 43, 417-422.
- [16] B. Normand, A. Pierre and J. Pagetti: Corrosion Science, 1995, 37(10), 1537-1549.
- [17] M. A. J. Somers, T. Christiansen and P. Möller: Case hardening of stainless steel, Danish Patent DK174707 B1 and PCT/DK03/00497
- [18] M. A. J. Somers, R. M. Lankreijer and E. J. Mittemeijer: Philosophical Magazine, 1989, 59(2), 353-378.
- [19] R. B. Frandsen, T. Christiansen, M. A. J. Somers: Surface and Coatings Technology, 2005, im Druck.

#### Danksagen

Die Autoren danken Steffen Sonne Munch (IPL-DTU) für die fachkundige Unterstützung bei der Lichtmikroskopie.